Ueber

Benzolazo-*a*-naphtalin

und

o Toluolazo-*a*-naphtalin.

Inauguraldissertation

zur

Erlangung der philosophischen Doctorwürde

vorgelegt der

hohen philosophischen Facultät der Universität Basel

von

Ernst Rudolf Zehntner
aus Basel.

BASEL
Buchdruckerei Kreis, Petersgraben 21
1891.

Ueber

Benzolazo-*a*-naphtalin

und

o Toluolazo-*a*-naphtalin.

Inauguraldissertation

zur

Erlangung der philosophischen Doctorwürde

vorgelegt der

hohen philosophischen Facultät der Universität Basel

von

Ernst Rudolf Zehntner
aus Basel.

BASEL
Buchdruckerei Kreis, Petersgraben 21
1891.

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41548817_0079

MEINEN LIEBEN ELTERN

IN DANKBARKEIT

GEWIDMET.

Die vorliegende Arbeit wurde im Sommersemester 1890 angefangen und im Sommersemester 1891 beendigt im chemischen Laboratorium der Universität Basel.

Es ist mir eine angenehme Pflicht, meinen verehrten Lehrern, Herrn Professor Piccard für das rege Interesse, womit er meine Studien verfolgte, und Herrn Professor Nietzki für den bewährten Rath, den er mir während der Ausführung meiner Arbeiten stets ertheilte, den verbindlichsten Dank auszusprechen.

Einleitung.

Im Jahre 1834 hatte Mitscherlich[1] durch Destillation von Nitrobenzol mit alcoholischem Kali das Azobenzol erhalten. Mehr als ein Decennium war dieser Körper der einzige Repræsentant in der Klasse der Azoverbindungen, bis 1845 Zinin[2] die Beobachtung machte, dass sich bei dieser Reduction ein Zwischenproduct bildet, das er isolirte und mit dem Namen Azoxybenzid belegte. Bald nachher entdeckte er bei der Reduction des Azobenzols mit Schwefelwasserstoff das Hydrazobenzol, das 1863 von A. W. Hofmann[3] näher studirt wurde.

Die Ansichten über die Constitution der Azoverbindungen, die noch heute Geltung haben, wurden von Erlenmeyer[4], Wurtz[5] und besonders von Kekulé[6] entwickelt, später auch von Blomstrand[7].

Von besonderer Wichtigkeit sind diejenigen Azoverbindungen, welche ausser der Azogruppe (–N=N–) noch Amido- und Hydroxylgruppen enthalten. Die erste Verbindung dieser Art ist das von Peter Griess[8] durch Zersetzung des Diazobenzolnitrats mit Baryumcarbonat

---

[1] Annal. der Chemie 12,311. — [2] Journal für pract. Chem. 36,93. — [3] Jahresbericht 1863, 424. — [4] Zeitschrift für Chemie 1863, 678. — [5] Annal. de chim. et phys. 6,475. — [6] Zeitschrift für Chemie 1866, n. F. 2,309 und 689. — [7] In seiner „Chemie der Jetztzeit"; vergl. auch Berichte d. deutsch. chem. Ges. 8,51; ferner Strecker Ber. 5,786. — [8] Ann. d. Chem. 137,84.

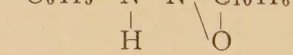
dargestellte Oxyazobenzol. Kekulé[1] fand eine ebenso einfache als allgemeine Methode zur Darstellung amidirter und hydroxylirter Azokörper in der Einwirkung der Lösung eines Diazosalzes auf die Lösungen von Phenolen und Aminen. Diese Methode wurde besonders von Griess, Caro, Witt und Roussin zur technischen Darstellung von Azofarbstoffen benützt.

Die einfachen Azokörper, in welchen die Azogruppe zwei Kohlenwasserstoffresten verbindet, haben, obwohl sie selbst gefärbt sind, keinen Farbstoffcharacter. Erst durch den Eintritt der sauren Hydroxyl- oder der basischen Amidogruppe wird eine Verwandtschaft zur Faser hervorgebracht.

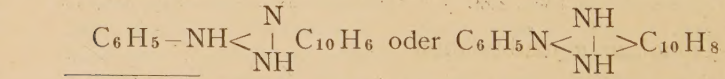
Diejenigen Azokörper, bei welchen diese Gruppen zur Azogruppe in benachbarter (ortho) Stellung stehen, zeigen in gewissen Fällen ein so besonderes Verhalten, dass die Vermuthung nahe lag, dass zwischen der Azogruppe und der Amido- oder Hydroxylgruppe eine, wenn auch labile Bindung stattfinde. So wurde Liebermann[2] durch die Thatsache, dass das β-Naphtolazobenzol den sauren Character der Phenole nicht mehr zeigt, veranlasst, demselben statt der gebräuchlichen Formel

$$C_6H_5.N=N.C_{10}H_6.OH$$

eine andere zu ertheilen, nämlich



In analoger Weise nimmt Zinke[3] für den aus Diazobenzol und β-Naphtylamin entstehenden Körper die Constitution an



[1] Ber. 3,234. — [2] Ber. 16,2858. — [3] Ber. 18,3132.

Diese Auffassung wird sehr gestützt durch die Beobachtung, dass durch Einwirkung aromatischer Hydrazine auf Chinone Körper entstehen, die mit den aus Phenolen und Diazokörpern erhaltenen Oxyazoverbindungen identisch sind; z. B. giebt α-Naphtochinon mit Phenylhydrazin dasselbe Product wie Diazobenzol mit α-Naphtol.

Andrerseits ist aber zu bemerken, dass sich die Amidoazokörper wie wahre Amidoverbindungen verhalten, indem sie sich sämmtlich in Diazokörper überführen lassen.

Durch die Methode von Kekulé lassen sich nur substituirte Azoverbindungen erhalten. Zur Darstellung reiner, das heisst, nicht substituirter Azokörper, der Azokohlenwasserstoffe, muss man entweder die von Mitscherlich und Zinin aufgefundene Reaction: Reduction der Nitrokörper in alkalischer Lösung, benützen, oder wo diese versagt, darauf ausgehen, die substituirenden Gruppen in Amido- oder Oxyazokörpern abzuspalten. Besonders eignet sich hiezu die von Griess entdeckte Reaction, wonach eine Diazogruppe beim Kochen mit starkem Alkohol sich durch Wasserstoff ersetzen lässt. Nach dieser Methode haben Nietzki und Goll[1] aus Amidoazonaphtalin das α-Azonaphtalin dargestellt, das sich nicht durch Reduction von α-Nitronaphtalin gewinnen lässt.

In analoger Weise habe ich nun, auf Veranlassung meines verehrten Lehrers, Herrn Prof. Nietzki, zwei weitere Azokohlenwasserstoffe erhalten durch Elimination der Amidogruppe aus Benzolazo-α-naphtylamin und o-Toluolazo-α-naphtylamin.

---

[1] Ber. 18,297 und 3252.

Die Versuche aus p-Toluolazo-α-naphtylamin und Benzolazo-β-naphtylamin die betreffenden Azokohlenwasserstoffe darzustellen, führten zu keinem befriedigenden Resultate, indem im ersten Falle ein so unerfreulich aussehendes Product erhalten wurde, dass ich auf die weitere Verarbeitung verzichtete, im anderen Falle aber stets ein Oxyazokörper erhalten wurde.

Es sollen also in der folgenden Arbeit nur das Benzol- und das o-Toluol-azo-α-naphtalin beschrieben werden, nebst einigen ihrer Derivate.

Benzolazonaphtalin.

Als Ausgangsmaterial diente das von Griess[1] beschriebene Benzolazo-*α*-naphtylamin. Zu seiner Herstellung löst man je 1 Molecül Anilin in 2 Molecülen Salzsäure und versetzt die mit dem doppelten Volum Wasser verdünnte Lösung mit der berechneten Menge Natriumnitrit, mit der Vorsicht, dass die Temperatur nicht über + 5° C. steigt. Das so entstehende Diazobenzol wird zu einer Lösung von etwas mehr als einem Molecül *α*-Naphtylamin in der berechneten Menge ganz verdünnter Salzsäure unter stetigem Umrühren zugegossen. Der fast momentan sich bildende Brei von salzsaurem Benzolazo-*α*-naphtylamin wird nach zweitägigem Stehen abcolirt und gut ausgewaschen. Die durch Ammoniak abgeschiedene Base wird aus heissem Alcohol umkrystallisirt. Auf diese Weise erhält man sie in rothen, stark glänzenden kleinen Tafeln oder Blättchen.

Um daraus das Benzolazonaphtalin zu gewinnen, versuchte ich zuerst, die Amidobase mit verdünnter Schwefelsäure angeschlemmt zu diazotiren und das Diazosalz abzuscheiden und mit Alcohol zu kochen. Da jedoch die Abscheidung des Diazosalzes nur schwierig gelang, wurde ein anderer Weg eingeschlagen, den schon Nietzki und Goll[2] mit Erfolg versucht hatten, nämlich Bildung und Zersetzung der Diazoverbindung in einer Operation vorzunehmen.

[1] Annal. 137,60. — [2] Ber. 18,297 und 3252.

Zunächst löste ich 20 gr. Benzolazo-α-naphtylamin in 1 Liter 96 % Alcohol, setzte 20 gr. Schwefelsäure zu und dann die concentrirte wässerige Lösung der berechneten Menge Natriumnitrit. Die alcoholische Lösung, die vor dem Zusatz des Nitrits tief violet erscheint, muss nach dem Hinzufügen des Nitrits und einigem Kochen rein orangeroth geworden sein; ist das noch nicht der Fall, so muss noch etwas Nitrit zugegeben werden. Nach etwa zweistündigem Kochen am Rückflusskühler, wobei sich der characteristische Geruch des Acetaldehyds wahrnehmen lässt und reichlich Stickstoff entwickelt wird, wird etwa die Hälfte des Alcohols abdestillirt und der Rest mit Wasser versetzt. Nach einiger Zeit hat sich auf dem Boden des Gefässes das Reactionsproduct abgesetzt, als ein rothschwarzes, zähes Harz; dieses wird zunächst mit Wasser gewaschen und dann durch wiederholtes Aufkochen mit Alcohol unter Zusatz von Thierkohle gereinigt. Nach mehrmaligem Umkrystallisiren wurden schliesslich hübsche rubinrothe Krystalle erhalten in Form von ziemlich dicken, rhombischen oder monoklinen Tafeln. Ihr Schmelzpunkt lag bei 63,5° C.

Die Elementaranalyse ergab folgende Werthe:

I. 0,2166 gr. Substanz lieferten 0,6554 gr. CO_2 und 0,1052 gr. Wasser.

II. 0,1802 gr. Substanz lieferten 0,5444 gr. CO_2 und 0,0895 gr. Wasser.

III. 0,2802 gr. Substanz lieferten bei 20° C. und 745,3 mm Barometerstand 30,3 cm^3 Stickstoff.

Berechnet für $C_6H_5N_2C_{10}H_7$	Gefunden I	II	III
C 82,76 %	82,52 %	82,40 %	—
H 5,17 %	5,04 %	5,43 %	—
N 12,07 %	—	—	12,38 %

Es lag also in der That der gesuchte Körper vor, das heisst, die Abspaltung der Amidogruppe aus dem Benzolazo-*α*-naphtylamin war gelungen.

Die Reaction geht nach folgendem Schema vor sich:

I. $C_6H_5N = NC_{10}H_6NH_2 + ONONa + 2HCl =$
$C_6H_5N = NC_{10}H_6NNCl + 2H_2O + NaCl$

II. $C_6H_5N = NC_{10}H_6NNCl + C_2H_5OH =$
$C_6H_5N = NC_{10}H_7 + N_2 + HCl + C_2H_4O.$

Die Ausbeute lässt sich erheblich vermehren, wenn auf einen Theil Amidoazokörper 4—5 Theile concentrirte Schwefelsäure verwendet werden; während bei Anwendung gleicher Theile aus 20 gr. Benzolazo-*α*-naphtylamin 1,5—2 gr. reines Benzolazonaphtalin gewonnen werden konnte, erhielt ich durch Vermehrung des Schwefelsäurequantums ca. 5—7 gr. Azokörper, immerhin noch wenig genug.

Das Benzolazonaphtalin ist in Wasser unlöslich, dagegen leicht löslich in Alcohol, Aether, Benzol, Ligroïn und Eisessig.

Auffallend ist der niedrige Schmelzpunkt 63,5° C., da doch das an Kohlenstoff ärmere Azobenzol bei 68° und das an Kohlenstoff reichere *α*-Azonaphtalin. sogar erst bei 190° schmilzt. Es wäre zu erwarten gewesen, dass der Schmelzpunkt des Benzolazonaphtalins zwischen denen der beiden andern, analog constituirten Azokörper liegen würde.

Das Verhalten des Benzolazonaphtalins gegen concentrirte Schwefelsäure giebt ein Kriterium für die Reinheit desselben. Es löst sich nämlich mit violetter Farbe, die auf Zusatz von Alcohol rein roth wird. Ist noch unzersetzte Amidoazobase dabei, so bleibt die violette Farbe auch nach dem Zusetzen des Alcohols.

Versuche, das Product zu sublimiren, schlugen fehl, indem Zersetzung eintrat.

Benzolhydrazonaphtalin.

Das Benzolazonaphtalin zeigt die für die Azoverbindungen characteristischen Reactionen beim Behandeln mit Reductionsmitteln: mit alkalischen tritt die Bildung eines Hydrazokörpers ein, mit sauren eine Reduction, verbunden mit molecularer Umlagerung.

Um nun zunächst die Hydrazoverbindung zu erhalten, versuchte ich die bei der Reduction des Azobenzols zu Hydrazobenzol angewandte Methode. Ich kochte Benzolazonaphtalin unter Zusatz von wenig Alkali und etwas Zinkstaub mit Alcohol. Nach einigem Kochen wurde die erst rothe Lösung zu einer hellgelben entfärbt. Es gelang mir aber nicht, daraus den Hydrazokörper abzuscheiden, trotzdem ich verschiedene Versuche dazu machte. Sowie die Lösung mit Luft in Berührung kommt, oxydirt sie sich und wird dunkel. Endlich schlug ich einen andern Weg ein. Ich löste Benzolazonaphtalin in wenig Alcohol und setzte alcoholisches Schwefelammonium zu. Dann wurde der die Lösung enthaltende Kolben mit einem Kork lose verstopft und auf dem Wasserbade erwärmt. Nach kurzer Zeit trat Entfärbung ein. Jetzt wurde kaltes Wasser zugesetzt, bis eben ein bleibender Niederschlag entstand. Durch nochmaliges Erwärmen wurde er aufgelöst und beim Erkalten schieden sich hellgelbe,

stark glänzende Blättchen ab. Diese wurden rasch abfiltrirt, mit verdünntem wässerigen Schwefelammonium und mit reinem Wasser ausgewaschen und im Exsiccator getrocknet. Da ein Umkrystallisiren aus Alcohol unthunlich ist, wegen der zu leichten Oxydirbarkeit des Körpers, versuchte ich das Reactionsproduct, das aus ganz reinem Azokörper dargestellt war, direct zu analysiren.

Es ergaben dabei

I. 0,2010 gr. Substanz 0,6070 gr. CO_2 und 0,1179 gr. H_2O.

II. 0,1405 gr. Substanz bei 16,4° C. und 735,7 mm Barometerstand 15,2 cm^3 N = 0,0174 gr. N.

	Berechnet für $C_6H_5NH \cdot NH\,C_{10}H_7$	Gefunden I	Gefunden II
Kohlenstoff	82,05 %	82,33 %	—
Wasserstoff	5,98 %	6,02 %	—
Stickstoff	11,97 %	—	12,38 %

Das Benzolhydrazonaphtalin ist in Wasser unlöslich; leicht dagegen löst es sich in Alcohol, Chloroform und Benzol. Sein Schmelzpunkt liegt bei 125° C; er liegt ungefähr gleich viel über dem des Benzolazonaphtalins, wie der des Hydrazobenzols über demjenigen des Azobenzoles.

Benzolazonaphtalin FP 63,5° Azobenzol FP 68°
Benzolhydrazonaphtalin » 125° Hydrazobenzol » 131°

Beim Erhitzen auf höhere Temperatur zersetzt es sich, wobei der characterische Geruch des α-Naphtylamins auftritt.

Diacetylhydrazobenzolnaphtalin.

Wird Benzolhydrazonaphtalin einige Zeit mit Essigsäureanhydrit auf dem Wasserbade erwärmt, so scheidet sich auf Zusatz von Wasser nach Zersetzung des überschüssigen Essigsäureanhydrits ein grauweisser Niederschlag ab. Durch Umkrystallisiren aus verdünntem Alcohol erhält man das Acetylproduct in weissen, feinen Nadeln, die bei 264 ° schmelzen.

Diamidophenylnaphtalin.

Die den Hydrazoverbindungen eigenthümliche Eigenschaft, beim Behandeln mit Mineralsäuren in isomere Diamine sich umzulagern, zeigt auch das Benzolhydrazonaphtalin.

Wird es nämlich mit verdünnter Salzsäure auf dem Wasserbade erwärmt, so löst es sich klar auf. Dampft man die Lösung etwas ein, so scheidet sich auf Zusatz von Schwefelsäure das Sulfat einer neuen Base in weissen, kleinen Kryställchen aus. Behandelt man diese mit wässrigem Ammoniak, so erhält man die Base als flockigen, nach einiger Zeit krystallinisch werdenden Niederschlag, der sich an der Luft jedoch bald verändert und verschmiert. Aus der concentrirten, alcoholischen Lösung der Base fällt starke Salzsäure oder Salzsäuregas das Hydrochlorat in weissen, microscopisch kleinen Kryställchen.

Da die Base ihrer leichten Oxydirbarkeit wegen schwierig zu reinigen war, wurde zur Analyse das salzsaure Salz verwendet, wie es durch mehrmaliges Ausfällen der Base aus der alcoholischen Lösung mit concentrirter Salzsäure gereinigt worden war.

Es ergaben dabei

I. 0,1311 gr. Substanz 0,0618 gr. Wasser und 0,2998 gr. Kohlensäure.

II. 0,1043 gr. Substanz 8,1 cm^3 Stickstoff bei 17,2° C. und 733,2 mm Druck.

III. 0,1946 gr. Substanz brauchten 12,6 cm^3 Zehntelnormalsilberlösung.

	Berechnet für $C_{16}H_{16}N_2Cl_2$	Gefunden I	II	III
Kohlenstoff	62,54	62,39	—	—
Wasserstoff	5,21	5,24	—	—
Stickstoff	9,12	—	8,96	—
Chlor	23,13	—	—	22,98

Zur Bestimmung des Chlors war das salzsaure Salz durch reine, aus Natrium dargestellte Natronlauge zersetzt worden und im Filtrat die Salzsäure mit Silberlösung titrirt worden. Es ergiebt sich aus der Analyse, dass die gesuchte Verbindung vorlag, ein Analogon des Benzidins, indem der eine Phenylrest des Benzidins durch den Naphtylrest ersetzt ist.

Das Diamidophenylnaphtalin ist ein in heissem Wasser etwas, doch nicht so leicht löslicher Körper wie das Benzidin.

Es entspricht das der Mittelstellung, welche die neue Base zwischen Benzidin und Naphtidin einnimmt: Benzidin ist in heissem Wasser ziemlich leicht, Diamidophenylnaphtalin schwer und Naphtidin so gut wie nicht löslich.[1]

Die Lösungen der Base in Alcohol und Aether zeigen Fluorescenz, färben sich aber bald dunkel in Folge von Oxydation. Aus Ligroïn kann die Base umkrystallisirt werden. Man erhält sie so in kleinen, grauweissen Krystallen, die bei 64° schmelzen.

Das Diamidophenylnaphtalin ist eine starke Base, die mit Mineralsäuren characteristische Salze bildet.

[1] Vergl. Nietzki und Goll, Ber. 18 loc. cit.

Das Sulfat erhält man durch Zusatz von Schwefelsäure zur alcoholischen Lösung der Base oder zur wässrigen des salzsauren Salzes als einen in Alcohol und Wasser schwer löslichen, krystallinischen Niederschlag.

Das Chlorid ist in Wasser und Alcohol nicht unbeträchtlich löslich und fällt daher nur aus concentrirter Lösung auf Zusatz von Salzsäure oder durch Salzsäuregas aus.

Eine weit bequemere Methode, die direct vom Benzolazonaphtalin zum Diamidokörper führt, ist die Reduction des erstern in essigsaurer Lösung durch Zinnchlorür und Salzsäure. Sie hat zwei grosse Vortheile vor der oben beschriebenen, indem einerseits die etwas mühsame Darstellung des Hydrazokörpers umgangen wird und andererseits die Ausbeute erheblich besser ist.

Man löst eine gewisse Menge Benzolazonaphtalin in Eisessig und zwar in etwa der dreissig- bis vierzigfachen Menge, und fügt zur heissen Lösung allmälig eine stark salzsaure Lösung von Zinnchlorür. Nach genügendem Zusatz der letztern verändert das ursprünglich rothe Gemisch seine Farbe in violet, dann in hellbraun und zugleich beginnt die Abscheidung des salzsauren Diamins, die durch Zusatz von Salzsäure und Abkühlen noch vollständiger gemacht wird. Nach dem Erkalten wird abfiltrirt und durch Auswaschen mit concentrirter Salzsäure das Zinnchlorür fast vollständig entfernt.

Durch Eindampfen der Mutterlauge zur Verjagung der überschüssigen Säure und nach Fällung des Zinns durch Schwefelwasserstoff, giebt die Lösung auf Zusatz von Alkalien noch eine kleine Menge Base. Die Ausbeute ist befriedigend, indem aus je 6 gr. Azokörper ca. 4 gr. reines salzsaures Salz erhalten wurden.

Bei der Umlagerung von Hydrazobenzol und Hydrazonaphtalin bilden sich bekanntlich je zwei isomere Basen, von welchen Benzidin und Naphtidin in grösserer Menge, Diphenylin und Dinaphtylin aber nur in kleiner Menge entstehen.

Bei der Umlagerung des Benzolhydrazonaphtalins konnte ich nun eine solche zweite Base nicht nachweisen; dass sie sich wirklich bildet, scheint in Anbetracht der grossen Analogien, die zwischen Azobenzol, Benzolazonaphtalin und Azonaphtalin in ihrem ganzen Verhalten bestehen, sehr wahrscheinlich. Jedenfalls bildet sie sich nur in sehr geringer Menge, sodass es mir nicht gelang, sie zu fassen.

Diacetyldiamidophenylnaphtalin.

Um das Diamidophenylnaphtalin zu acetyliren, gieng ich entweder von der freien Base aus oder vom salzsauren Salz. Im erstern Falle löste ich direct in Eisessig, im andern Falle aber musste eine genügende Menge geschmolzenes und gepulvertes Natriumacetat zugesetzt werden zur Bindung der freiwerdenden Salzsäure. Nun wurde überschüssiges Essigsäureanhydrit zugefügt und die Mischung zwei bis drei Minuten im Sieden erhalten. Längeres Kochen ist zu vermeiden, da sonst eine Zersetzung eintritt, wodurch das entstehende Acetylderivat braun wird und schwer zu reinigen ist. Die noch heisse Lösung wird auf Eis gegossen, wodurch ein grauweisser Niederschlag erhalten wird. Derselbe wurde nach dem Zersetzen des überschüssigen Essigsäureanhydrits abfiltrirt, mit Wasser und verdünntem Alcohol gewaschen und schliesslich durch mehrmaliges Umkrystallisiren aus Eisessig rein erhalten.

Die Analyse ergab folgende Resultate:

I. 0,2114 gr. Substanz lieferten 0,5824 gr. Kohlensäure und 0,1121 gr. Wasser.

II. 0,1804 gr. Substanz ergaben ein Volum von 14,4 cm^3 Stickstoff bei 21 ° C und 748,3 mm Druck.

	Berechnet für $C_{20}H_{18}N_2O_2$	Gefunden I	Gefunden II
Kohlenstoff	75,47 %	75,12 %	—
Wasserstoff	5,66 %	5,96 %	—
Stickstoff	8,80 %	—	9,04 %

Es ergiebt sich aus der Analyse, dass beide Amidogruppen acetylirt worden sind; es kommt dem Körper die Zusammensetzung $(CH_3.CO)NHC_6H_4.C_{10}H_6.NH(COCH_3)$ = Diacetyldiamidophenylnaphtalin zu.

Dieses Acetylderivat zeichnet sich wie das des Benzidins durch seine Schwerlöslichkeit in Alcohol aus; aus heissem Eisessig kann es dagegen leicht in röthlich-weissen Nadeln erhalten werden. Bei 285° schmilzt es unter Zersetzung.

Durch Alkalien sowohl als Schwefel- und Salzsäure lässt es sich verseifen. Bei Anwendung von Schwefelsäure muss es sehr fein damit angeschlämmt werden, da sich sonst ein Theil der Verseifung entzieht, wegen der Schwerlöslichkeit des schwefelsauren Diamins.

Disazophenylnaphtalin.

Durch Behandeln des Diamidophenylnaphtalins mit salpetriger Säure in saurer Lösung lassen sich beide Amidogruppen diazotiren. Man verfährt folgendermassen:

Eine gewisse Menge des salzsauren Diamins wurde mit wenig Wasser und der berechneten Menge Salzsäure angeschlämmt und in den gut gekühlten Brei eine Lösung der berechneten Menge Natriumnitrit eingetragen. Nach vollendeter Diazotirung ist alles in Lösung gegangen. Man kann nun entweder die Tetrazoverbindung mit Alcohol und Aether oder durch Kochsalz ausfällen, oder direct die Lösung zu weiteren Versuchen verwenden. Ich gieng vor allem darauf aus, durch Combination mit Salicylsäure und Naphylaminsulfosäure (Schäffer'scher Säure) Farbstoffe zu erhalten.

Bekanntlich haben die durch Diazotirung des Benzidins und Combination mit Aminen und Phenolen erhaltenen Farbstoffe die bemerkenswerthe Eigenschaft, sich in Form ihrer Alkalisalze auf ungebeizter Baumwolle zu fixiren. In diese Klasse von Körpern gehören unter andern das Congoroth (aus Tetrazodiphenyl und Naphtionsäure) und das Chrysamin (aus Tetrazodiphenyl und Salicylsäure). Ersteres ist als freie Säure blau; die Alkalisalze dagegen färben die Faser schön scharlachroth.

Chrysamin dagegen färbt matt gelb. Es war nun interessant zu erfahren, welches das Verhalten der aus Diazophenylnaphtalin und Aminen und Phenolen erhaltenen Farbstoffe sei.

Das Disazophenylnaphtalin wurde mit einer Lösung von Salicylsäure in Soda versetzt und zur Beschleunigung der Reaction das Gemisch auf dem Wasserbade erwärmt. Der gebildete Farbstoff scheidet sich, sofern nicht zuviel überschüssige Soda vorhanden ist, in braungelben Flocken aus und kann durch Kochsalz vollständig ausgesalzen werden. Färbt man Baumwolle mit der alkalischen Lösung des Farbstoffs, so wird sie gelb; die Nuance ist aber tiefer als die des Chrysamins. Eine reinere Färbung lässt sich erzielen, wenn man den Farbstoff in alkalischem Seifenwasser gelöst verwendet.

Durch Combination mit Naphtionsäure entsteht ein dem Congoroth entsprechender Farbstoff, der indessen sich nicht so leicht auf der Faser fixirt wie Congoroth. Die Färbung ist matt roth und wird durch Säuren blau. Es zeigt sich bei den Combinationen der Naphtionsäure mit Tetrazodiphenyl, -phenylnaphtalin und -dinaphtyl eine successive Abnahme der Fixirbarkeit auf der Faser, verbunden mit einer Abnahme des Tones der Farbe, wie dies aus der folgenden Zusammenstellung ersichtlich ist:

Diazotirte Base	combinirt mit	Farbe	Fixirbarkeit
Benzidin . . .	Naphtionsäure	scharlachroth	gross
Diamidophenyl-naphtalin . .	do.	mattroth . .	mässig
Naphtidin . .	do.	röthlich . .	schwach

Die Versuche, die beiden Amidogruppen im Diamidophenylnaphtalin abzuspalten oder durch Hydroxyle zu ersetzen, führten mich zu keinem befriedigenden Resultat.

Es wurden, um zu einem Phenylnaphtalin zu gelangen, 4 gr. schwefelsaures Diamin mit 10 gr. concentrirter Schwefelsäure und 200 gr. Alcohol fein angeschlämmt und die berechnete, in möglichst wenig Wasser gelöste Menge Natriumnitrit zugefügt. Die vollständig klar gewordene Lösung wurde nun erwärmt und längere Zeit im Kochen erhalten. Dabei entwickelte sich reichlich Stickstoff, auch trat der characteristische Geruch des Acetaldehyds auf. Nach Aufhören der Gasentwicklung wurde ein Theil des Alcohols abdestillirt und der Rest mit Wasser versetzt. Dabei scheiden sich weisse Flocken ab, die aber bald zu einem dunkeln zähen Harze zusammenbacken. Ich konnte daraus weder durch Krystallisation noch durch Sublimiren den gewünschten Kohlenwasserstoff erhalten.

Auch das Dioxyphenylnaphtalin, das ich durch Kochen einer verdünnten schwefelsauren Lösung des Tetrazokörpers zu gewinnen trachtete und das sich dabei aus der Lösung in schwarzen Flocken ausschied, konnte weder durch Behandeln mit Alkalien noch durch Sublimation rein erhalten werden.

Mit etwas grössern Mengen von Substanz würde sich der eine oder andere Körper ohne Zweifel gewinnen lassen. Allein die Schwierigkeit, genügend Material zu erhalten, ist wegen der schlechten Ausbeute an Benzolazonaphtalin aus dem Amidoazokörper, zu gross.

Nachdem es gelungen war, das Benzolazo-α-naphtalin zu erhalten, versuchte ich auch Homologe davon darzustellen. Zuerst versuchte ich aus dem durch Com-

bination von p-Diazotoluol mit α-Naphtylamin dargestellten p-Toluolazonaphtyalmin die Amidogruppe zu eliminiren. Das Reactionsproduct war aber so wenig einladend und harzig, dass sich trotz aller Mühe nichts Krystallinisches gewinnen liess. Ich wandte mich daher zu einem isomeren Körper, dem o-Toluolazonaphtylamin, der, wie es der folgende Theil meiner Abhandlung zeigen soll, ein besseres Resultat lieferte.

o-Toluolazo-*α*-naphtylamin.

Zur Darstellung dieser Verbindung werden 107 gr. o-Toluidin in 250 gr. Salzsäure (von 32% HCl) und 500 gr. Wasser gelöst und zu der gut gekühlten Lösung ca. 70 gr. Natriumnitrit in 100—150 gr. Wasser gelöst, zugegeben, bis Jodcadmium-Stärkepapier eben gebläut wird. Die so entstehende Diazolösung trägt man in eine kalte Lösung von 150 gr. *α*-Naphtylamin in 3 Liter Wasser und 40 gr. concentrirter Salzsäure ein, unter stetigem Umrühren. Das Gemisch nimmt zuerst eine röthlich-violette Farbe an, bald aber beginnt salzsaures o-Toluolazo-*α*-naphtylamin auszufallen. Durch Zusatz von Natriumacetat wird die Reaction beschleunigt und ist nach etwa zweitägigem Stehen beendigt. Der entstandene Krystallbrei wird abcolirt, von überschüssigem *α*-Naphtylaminchlorhydrat durch gutes Auswaschen befreit und endlich durch wässeriges Ammoniak zersetzt. Dabei scheidet sich o-Toluolazo-*α*-naphtylamin in Form einer kleberigen Masse ab, die aber bald fest und krystallinisch wird. Durch Umkrystallisiren aus verdünntem (ca. 70%) Alcohol erhält man sie in hell scharlachrothen Blättchen oder feinen Nadeln, die zu Kugeln von wawellitartiger Structur vereinigt sind. Die Ausbeute ist gut.

o-Toluolazonaphtalin.

Die Abspaltung der Amidogruppe wird in derselben Weise vorgenommen wie beim Benzolazonaphtylamin, indem man o-Toluolazo-α-naphtylamin in Alcohol löst und nach Zusatz der fünffachen Menge concentrirter Schwefelsäure mit Natriumnitrit diazotirt, den gebildeten Diazokörper durch Kochen zersetzt und das Reactionsproduct mit Wasser ausfällt. Es bildet eine röthlich-schwarze zähe klebrige Masse. Durch Umkrystallisiren aus Weingeist unter Zusatz von Thierkohle erhält man es schliesslich in Form von rothen glänzenden Blättchen, oder kleinen dicken, octaëderähnlichen Kryställchen. Die Analyse bestätigte die erwartete Zusammensetzung, d. h. die Amidogruppe war in der That abgespalten und durch Wasserstoff ersetzt worden. Es ergaben

I. 0,2155 gr. Substanz, 0,6551 gr. Kohlensäure und 0,1239 gr. Wasser.

II. 0,3044 gr. Substanz lieferten bei 20° C. und 737,8 mm Druck ein Volum von 30,8 cm³ Stickstoff.

	Berechnet für $C_{10}H_7N_2C_7H_7$	Gefunden I	Gefunden II
Kohlenstoff	82,93 %	82,92 %	—
Wasserstoff	5,69 %	5,89 %	—
Stickstoff	11,38 %	—	11,46 %

Das o-Toluolazonaphtalin ist in Alcohol, Aether, Ligroïn und Eisessig leicht, in Wasser gar nicht löslich. In Alcohol gelöst, erleidet es auf Zusatz von concentrirter Schwefelsäure keine Veränderung in der Farbe, während diese bei Gegenwart von unzersetzter Amidoazobase ins Violette umschlägt. Der Schmelzpunkt liegt bei 52°.

o-Toluolhydrazonaphtalin.

In gleicher Weise wie aus dem Benzolazonaphtalin entsteht auch aus dem Toluolazonaphtalin ein Hydrazokörper durch Reduction mit alcoholischem Schwefelammonium. Das Toluolhydrazonaphtalin ist für die oxydirende Wirkung der Luft noch empfänglicher als der entsprechende Benzolhydrazokörper. Es gelang mir nicht, ein völlig helles Präparat herzustellen, vielmehr war dasselbe immer ziemlich dunkelgelb.

Die Elementaranalyse bestätigte indess, dass wirklich die gesuchte Verbindung vorlag. Es ergaben

I. 0,1678 gr. Substanz 0,5059 gr. Kohlensäure und 0,1044 gr. Wasser.

II. 0,2168 gr. Substanz lieferten bei der volumetrischen Stickstoffbestimmung 22,8 cm^3 Gas, gemessen bei 20° C. und 739,3 mm Druck.

	Berechnet	Gefunden	
für $C_{10}H_7(NH)_2C_7H_7$		I	II
Kohlenstoff	82,26 %	82,15 %	—
Wasserstoff	6,45 %	6,31 %	—
Stickstoff	11,29 %	—	11,49 %

Das o-Toluolhydrazobenzol krystallisirt in gelben kleinen Krystallen. Sein Schmelzpunkt liegt bei 107°. Es löst sich leicht in Alcohol, Aether etc., nicht aber in Wasser. In verdünnter Salzsäure löst es sich unter Bildung einer isomeren Base, indem es eine moleculare Umlagerung erleidet.

Diacetylhydrazotoluolnaphtalin.

Durch kurzes Erwärmen des Toluolhydrazonaphtalins mit Essigsäureanhydrit entsteht ein Diacetylderivat. Es ist wie das des Hydrazobenzols in Alcohol und Eisessig leicht löslich. Durch Umkrystallisiren aus verdünntem Weingeist wurde es in kleinen, weissen Nädelchen erhalten, deren Schmelzpunkt bei 252° liegt.

Diamidotolylnaphtalin.

Das Diamidotolylnaphtalin kann wie das Benzolderivat entweder durch Behandeln des Hydrazokörpers mit verdünnten Säuren oder des Azokörpers mit sauren Reductionsmitteln erhalten werden. Auch hier ist die Methode, den Azokörper in Eisessig zu lösen und durch salzsaure Zinnchlorürlösung zu reduciren, am besten. Man erhält so das salzsaure Salz, aus dem durch Ammoniak die Base abgeschieden werden kann als erst flockige, dann krystallinisch werdende weisse Masse, die sich indessen an der Luft sehr schnell braun färbt. Der Schmelzpunkt einer aus Ligroïn umkrystallisirten Probe wurde bei 76° gefunden. Die Base ist in Alcohol und Aether mit gelblich-brauner Farbe löslich; die Lösung zeigt im reflectirten Licht eine schöne hellblaue Fluorescenz. In heissem Wasser ist sie noch weniger löslich als das Diamidophenylnaphtalin. Wegen der leichten Veränderlichkeit des Diamidotolylnaphtalins benützte ich zur Analyse nicht die freie Base, sondern das salzsaure Salz, wie es sich durch Fällen einer concentrirten alcoholischen Lösung der Base mit starker Salzsäure leicht rein darstellen lässt. Die Elementaranalyse des bei 100° getrockneten Præparats ergab folgende Zahlen:

I. 0,2349 gr. Substanz ergaben 0,5500 gr. Kohlensäure und 0,1260 gr. Wasser.

II. 0,2340 gr. Substanz ergaben bei 19° C. und 740,8 mm Druck 18,2 cm^3 Stickstoff..

III. Bei der titrimetrischen Chlorbestimmung brauchten 0,0542 gr. Substanz 3,4 cm^3 Zehntelnormalsilberlösung.

	Berechnet für $C_{17}H_{18}N_2Cl_2$	Gefunden I	II	III
Kohlenstoff	63,55 %	63,86 %	—	—
Wasserstoff	5,61 %	5,95 %	—	—
Stickstoff	8,72 %	—	8,88 %	-
Chlor	22,12 %	—	—	22,10 %

Das Sulfat des Diamidotoluolnaphtalins ist wie die analogen Sulfate des Benzidins, Naphtidins und Benzonaphtalindiamins in Wasser sehr schwer löslich. Es lässt sich aus heissem Wasser in röthlichen, nadelförmigen Kryställchen erhalten, während es auf Zusatz von Schwefelsäure zur Lösung des Chlorhydrates oder der freien Base in Alcohol als feinpulveriger Niederschlag ausfällt.

Diacetyldiamidotolylnaphtalin.

Zur Darstellung dieser Verbindung presst man frisch aus der salzsauren Lösung durch Ammoniak ausgefällte Base gut ab und löst sie in wenig Eisessig. Durch kurzes Kochen mit Essigsäureanhydrit wird die Base acetylirt. Nachdem man die Lösung auf Eis gegossen und das überschüssige Essigsäureanhydrit vertrieben hat, erhält man das Acetylderivat als grauen Niederschlag. Durch Umkrystallisiren aus Eisessig wird es gereinigt und stellt dann farblose kleine Kryställchen dar. Die Analyse bestätigte, dass zwei Acetylgruppen eingetreten waren. Es ergaben nämlich:

I. 0,2136 gr. Substanz 0,0138 gr. Wasser und 0,5972 gr. Kohlensäure.

II. 0,2388 gr. Substanz 18,1 $^{cm^3}$ Stickstoff bei 20° C. und 734,5 ^{mm} Druck.

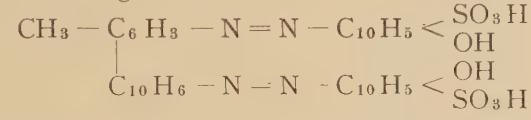
	Berechnet für $C_{21}H_{20}N_2O_2$	Gefunden I	II
Kohlenstoff	75,90 %	76,26 %	—
Wasserstoff	6,03 %	6,46 %	—
Stickstoff	8,43 %	—	8,54 %

Das Diacetyldiamidotolylnaphtalin schmilzt unter Zersetzung bei 261°. Es lässt sich durch Kalilauge oder Salzsäure in der Wärme leicht verseifen, nicht aber durch concentrirte Schwefelsäure.

Tetrazotolylnaphtalin.

Das Diamidotolylnaphtalin lässt sich in gleicherWeise wie das entsprechende Benzolderivat diazotiren und die Diazolösung lässt sich mit Phenolen und Aminen zu Farbstoffen combiniren. Doch kommt diesen die Eigenschaft der aus Benzidin dargestellten Tetrazofarbstoffe, untannirte Baumwolle in Form ihrer Alkalisalze zu färben, nicht mehr in besonderem Grade zu.

Es wurde besonders der aus Tetrazotolylnaphtalin und Schäffer'scher Säure dargestellte Farbstoff auf die Intensität der Färbung untersucht. Die ihm zukommende Formel wäre folgende:



Während aber das ihm entsprechende Kongoroth (aus Benzidin und Schäffer'scher Säure) als Alkalisalz roth, als freie Säure blau ist, färbt dieser Farbstoff ungebeizte Baumwolle in alkalischem Bade schmutzig violett. Diese Farbe wird durch Säuren nicht verändert. Das von Brönner [1] erhaltene Benzopurpurin B aus o-Tolidin und Naphtylaminsulfosäure zeigt eine ähnliche Beständigkeit gegen Säuren.

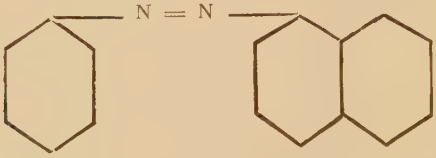
Die Zersetzung des Tetrazotoluolnaphtalinsulfates mit Wasser oder Alcohol ergab auch hier keine fassbaren Resultate, weil die zur Verfügung stehende Menge des Diamins zu gering war.

[1] Friedländer, Theerfarb. pag. 473.

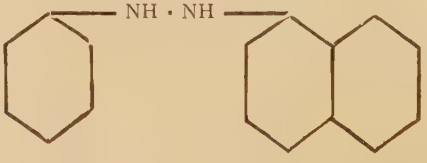
Theoretische Bemerkungen.

Es bleibt zum Schlusse noch übrig, ein Wort über die Constitution der oben beschriebenen Verbindungen zu sagen. Durch die Bildungsweise zum Theil, zum Theil auch aus analogen Beispielen lässt sich Aufschluss darüber erhalten.

Da im Benzolazonaphtylamin die Azogruppe, zufolge der Arbeit von P. Griess [1], in α-Stellung steht, so kommt dem Benzolazonaphtalin folgende Constitution zu:



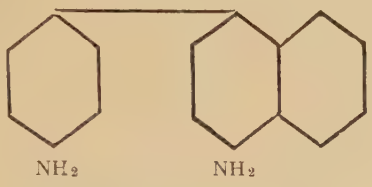
Da das Hydrazobenzolnaphtalin durch gelinde Reduction aus dem Azokörper entsteht, wäre seine Constitution auszudrücken durch



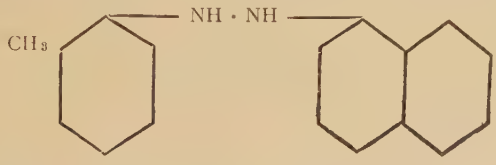
Was die Lagerung der Amidogruppen in dem Diamidophenylnaphtalin betrifft, so lässt sie sich mit grosser Wahrscheinlichkeit trotz der grossen Zahl der möglichen

[1] Berichte XII, 427.

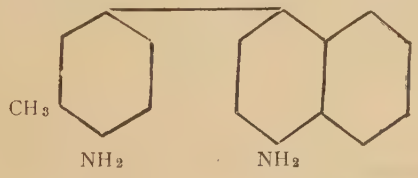
Isomerien in der Weise bestimmen, dass man annimmt, die Umlagerung sei in der gleichen Weise vor sich gegangen, wie die aus Azobenzol zu Benzidin, das, wie Schultz[1] nachgewiesen hat, eine Diparaverbindung ist. Da auch das ganze Verhalten dem des Benzidins entspricht, dürfte folgende Formel wohl ihre Berechtigung haben:



In analoger Weise lassen sich die Formeln des o-Toluolazo- und -hydrazonaphtalins bestimmen:



Dagegen macht die durch Umlagerung des o-Toluolhydrazonaphtalins entstehende Base grössere Schwierigkeit in Bezug auf die Bestimmung ihrer Constitution. Nach der normalen Umlagerung müsste die Acethylgruppe zur Bindestelle der beiden Kerne in m-Stellung treten, eine Auffassung, wie sie der des o-Tolidins entspricht und am meisten Wahrscheinlichkeit hat:



[1] Annal. 174, 227.

Zusammenfassung der Resultate.

1. Aus Benzolazo-*α*-naphtylamin entsteht durch Abspaltung der Amidogruppe Benzolazonaphtalin.
2. Durch Reduction entsteht daraus Hydrazobenzolnaphtalin.
3. Durch moleculare Umlagerung entsteht ein Diamidophenylnaphtalin.
4. Dieses bildet mit Essigsäureanhydrit ein Diacetylderivat; mit Schwefelsäure ein sehr schwer lösliches Sulfat.
5. Durch Diazotiren des Diamins und Combiniren mit Aminen und Phenolen entstehen Farbstoffe, welche denen aus Benzidin auf gleiche Weise erhaltenen sehr ähnlich sind.
6. Durch Abspaltung der Amidogruppe aus o-Toluolazo-*α*-naphtylamin erhält man o-Toluolazo-*α*-naphtalin.
7. Durch Reduction desselben entsteht o-Toluolhydrazonaphtalin.
8. Dieses lagert sich mit Säuren um zu Diamidotolylnaphtalin, dessen Sulfat schwer löslich ist.
9. Mit Essigsäureanhydrit entsteht ein Diacetylderivat.
10. Durch Diazotiren und Combiniren mit Aminen und Phenolen entstehen Farbstoffe.